

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02164439  
PUBLICATION DATE : 25-06-90

APPLICATION DATE : 15-12-88  
APPLICATION NUMBER : 63318885

APPLICANT : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD;

INVENTOR : TAKAHARA ICHIRO;

INT.CL. : B01J 13/14 A61K 9/58 B01J 13/02 C08F 2/44

TITLE : MICROCAPSULE AND ITS PREPARATION METHOD

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare the microcapsules which consist of the particles formed uniformly from the same substance and enclose water or water-soluble substance therein by adding inorganic fine powder to an emulsion-in-oil for coexistence, and by preventing aggregation of resulting miclocapsules.

CONSTITUTION: Water or a water-soluble substance to be capsuled is emulsified by a solvent in which such substance is not dissolved in the presence of inorganic fine powder. In the resulting emulsion, the monomers whose resinous component consists mainly of the monomers having  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated linkage are polymerized at a temperature of 40-90°C, whereby a microcapsule consisting of resinous components containing the inorganic fine powder as the shell forming component can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

- 1990-235988 [25]

- Microcapsules for cosmetics paint or adhesive - comprises water or water-soluble core and inorganic fine powder contg. organic wall material

- JP2164439 ~~Microcapsules consist of water or water-soluble core material and inorganic fine powder contg. organic wall material~~ which hardly dissolves in water or the water-soluble material. The prodn. of the microcapsules is also claimed, which comprises dispersing in the presence of inorganic fine powders water or water-soluble core material in medium which hardly dissolves water or the water-soluble core material; and polymerising monomers in the dispersion.

Pref. the water-soluble material is polyol; aq. soln. of polyol; or perfume, catalyst, oxidation inhibitor, vitamin or deodorizer which is dissolved or dispersed in a hydrophilic medium. The inorganic fine powders are kaolin clay, sintered clay, sericite, talc, (organic) bentonite, white carbon, anhydrous silica, titanium oxide, Ca carbonate, dolomite, Ca sulphate, Ba sulphate powders. The organic wall material is a polymer obtd. polymerizing alpha-, beta-ethylenically unsatd. monomers.

- USE/ADVANTAGE - The microcapsules are used for cosmetics, paint or adhesive. They encapsulate water or water-soluble core material.

- (Dwg. 0/0)

- MICROCAPSULE COSMETIC PAINT ADHESIVE COMPRISE WATER WATER SOLUBLE CORE INORGANIC FINE POWDER CONTAIN ORGANIC WALL MATERIAL

- JP2164439 A 19900625 DW199031 000pp

- A61K9/58 ; B01J13/14 ; C08F2/44

- A11-B05C A12-W05 D08-B01 G02-A03 G03-B02

- A26 A97 D21 G02 G03

- (MATI) MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU KK

- JP19880318885 19881215

- JP19880318885 19881215

- JP2164439 A 19900625

- MICROCAPSULE AND ITS PREPARATION METHOD

- PURPOSE: To prepare the microcapsules which consist of the particles formed uniformly from the same substance and enclose water or water-soluble substance therein by adding inorganic fine powder to an emulsion-in-oil for coexistence, and by preventing aggregation of resulting microcapsules.

- CONSTITUTION: Water or a water-soluble substance to be capsuled is emulsified by a solvent in which such substance is not dissolved in the presence of inorganic fine powder. In the resulting emulsion, the monomers whose resinous component consists mainly of the monomers having alpha, beta-ethylenic unsaturated linkage are polymerized at a temperature of 40-90 deg. C, whereby a microcapsule consisting of resinous components containing the inorganic fine powder as the shell forming component can be obtained.

- B01J13/14 ; A61K9/58 ; B01J13/02 ; C08F2/44

- MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD

- TAKAHARA ICHIRO

- 19900913

- 014427

- C0758

- JP19880318885 19881215

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-164439

(43)Date of publication of application : 25.06.1990

---

(51)Int.Cl. B01J 13/14  
A61K 9/58  
B01J 13/02  
C08F 2/44

---

(21)Application number : 63-318885

(71)Applicant : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1988

(72)Inventor : TAKAHARA ICHIRO

---

(54) MICROCAPSULE AND ITS PREPARATION METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the microcapsules which consist of the particles formed uniformly from the same substance and enclose water or water-soluble substance therein by adding inorganic fine powder to an emulsion-in-oil for coexistence, and by preventing aggregation of resulting miclocapsules.

CONSTITUTION: Water or a water-soluble substance to be capsuled is emulsified by a solvent in which such substance is not dissolved in the presence of inorganic fine powder. In the resulting emulsion, the monomers whose resinous component consists mainly of the monomers having  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated linkage are polymerized at a temperature of 40-90°C, whereby a microcapsule consisting of resinous components containing the inorganic fine powder as the shell forming component can be obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-164439

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)6月25日

B 01 J 13/14  
A 61 K 9/58  
B 01 J 13/02  
C 08 F 2/44

G 7624-4C

MCP

8215-4J

8317-4G

8317-4G

B 01 J 13/02

B

L

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑭発明の名称 マイクロカプセルおよびその製法

⑯特 願 昭63-318885

⑰出 願 昭63(1988)12月15日

⑱発 明 者 高 原 一 郎 大阪府八尾市湍川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

⑲出 願 人 松本油脂製薬株式会社 大阪府八尾市湍川町2丁目1番3号

⑳代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

マイクロカプセルおよびその製法

## 2. 特許請求の範囲

1. 水または水溶性物質を芯成分とし、該水または水溶性物質に不溶性の無機微粉末を含む樹脂成分をシエル形成成分とするマイクロカプセル。

2. 水溶性物質がマイクロカプセル化温度で液状の多価アルコール類：多価アルコール類の水溶液；親水性媒体に溶解、可溶化または分散させた香料、触媒、酸化防止剤、ビタミン、消臭剤または接着剤である請求項1記載のマイクロカプセル。

3. 無機微粉末がカオリンクレー、焼成クレー、セリサイト、タルク、ペントナイト、有機ペントナイト、ホワイトカーボン、超微粒子状無水シリカ、超微粒子状無水酸化アルミ、超微粒子状酸化チタン、酸化チタン、極微細炭酸カルシウム、ドロマイト粉末、沈降性硫酸カルシウム、ドロマイト粉末、沈降性硫酸バリウムから選ばれる請求項

## 1記載のマイクロカプセル。

4. 樹脂成分が $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン系不飽和結合を有するモノマーを主成分とするモノマー成分を重合して得られる、芯成分に不溶性のポリマーである請求項1記載のマイクロカプセル。

5. 水または水溶性物質を無機微粉末の存在下に前記水または水溶性物質を溶解しない媒体中に乳化せしめ、該乳化系中でモノマー成分を重合させることを特徴とする水または水溶性物質を内包するマイクロカプセルの製法。

6. 媒体が脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、脂芳香族炭化水素、含ハロゲン炭化水素およびシリコン油から選ばれる請求項

## 5記載のマイクロカプセルの製法。

7. 重合を40～90℃の温度で行なう請求項5記載のマイクロカプセルの製法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は水または水溶性物質を内包するマイクロカプセルおよびその製法に関する。

従来の技術

従来疎水性物質を内包するマイクロカプセルについてはよく知られているが、水または水溶性物質を内包するマイクロカプセルについては殆んど知られていない。その理由は通常マイクロカプセルはO/W(水中油型)エマルジョン中でモノマー類を重合して油/水界面においてモノマーを重合させる界面重合法やインサイチュ重合法が採用されているため、この方法で親水性の物質を内包させることが不可能であったためと考えられる。このことを逆に考えるとW/O(油中水型)エマルジョン中でモノマー類を重合させれば、親水性の物質を内包するマイクロカプセルが得られる筈である。しかしながら現実には安定なW/O型エマルジョンを得ることが困難であり、かつW/Oエマルジョン中ではポリマーが形成されるに従って、生成粒子が凝集して均一な単一粒子のマイクロカプセルが得られないという問題があった。

一方、水や水溶性物質を内包するマイクロカプセルは、化粧品、香料、塗料、接着剤等各分野で

溶性物質を内包するマイクロカプセルの製造を可能にする。

本発明マイクロカプセルに内包される芯物質は水または水溶性物質である。水溶性物質としてはマイクロカプセル化温度で液状の多価アルコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ソルビット、マンニット、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等；上記多価アルコール類の水溶液；マイクロカプセル化温度で固体の水溶性物質、例えば、砂糖、ペンタエリスリトール、水溶性ビタミン類、触媒、香料、酸化防止剤、消臭剤、接着剤、水溶性無機化合物等の水溶液または多価アルコール溶液；水性媒体中に可溶化させたビタミン類、触媒、香料、紫外線防止剤、酸化防止剤、消臭剤、接着剤、水溶性硬化促進剤（接着剤など）等が例示される。

無機微粉末としては、カオリンクレー、焼成クレー、セリサイト、タルク、ベントナイト、有機

腐敗されており、その開発が古くから望まれていた。

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記要請に応え、水および水溶性物質を内包するマイクロカプセルおよびそれを製造する方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

本発明は水または水溶性物質を芯成分とし、該水または水溶性物質に不溶性の無機微粉末を含む樹脂成分をシエル形成成分とするマイクロカプセル；および水または水溶性物質を無機微粉末の存在下に前記水または水不溶性物質を溶解しない媒体中に乳化せしめ、該乳化系中でモノマー成分を重合させることを特徴とする水または水溶性物質を内包するマイクロカプセルの製法を提供する。

本発明における最も特徴的な部分はマイクロカプセルを油中エマルジョン中で製造することならびにその際無機微粉末を共存させることである。無機微粉末は、生成するマイクロカプセルの凝集を防止し、均一かつ単一粒子からなる水または水

ベントナイト、ホワイトカーボン、超微粒子状無水シリカ、超微粒子状無水酸化アルミ、超微粒子状酸化チタン、酸化チタン、極微細炭酸カルシウム、ドロマイト粉末、沈降性硫酸カルシウム、ドロマイト粉末、沈降性硫酸バリウム等が例示される。

無機粉末としては有機物により処理した有機ベントナイト等が特に好ましいものである。

無機粉末の粒径は得ようとするマイクロカプセルの大きさにより適宜選定すればよいが、通常マイクロカプセルの大きさの1/2以下、より好ましくは1/100~1/5 $\mu$ m程度のものであり、特に0.01~2 $\mu$ m程度のものが好ましい。無機粉末の大きさが得ようとするマイクロカプセルの粒径の1/2より大きいと生成粒子の単一粒子化が不十分となり易い。またエマルジョン中での分散が不安定となり沈降し易い。

無機微粒子の使用量は、その粒径やマイクロカプセルの粒径にもよるが生成マイクロカプセル0.5~10重量%程度が好ましく、特に1~7

重量%において好結果が得られる。無機粒子の使用量が0.5重量%より少ないと、生成マイクロカプセル粒子の凝集が生じ易く、10重量%より多いとマイクロカプセル中に不純物として残存する量が増加すると共に反応液が増粘し均一な反応がおこらなくなる。

無機微粒子は主として、マイクロカプセル製造時に、生成マイクロカプセル粒子の凝集を防止する作用を果たすものであるが、同時に生成したマイクロカプセルの芯とシエルの界面に存在して、内包物の蒸散の抑制に寄与すると考えられる。従って水のごとくマイクロカプセル中に内包させても比較的すみやかに蒸散してしまう成分を比較的長く内包させることを可能にする。

無機微粉末はその使用量にもよるが主として、内包される芯物質とシエル形成成分の界面に存在しているものと考えられる。

シエル形成成分は、内包する芯成分により溶解しない樹脂、特にインサイチュ重合または界面重合し易いモノマー類を重合して得られる樹脂であ

0  $\mu\text{m}$ 、特に5~60  $\mu\text{m}$ である。

本発明マイクロカプセルは、水または水溶性物質を、これと混和しない媒体中に乳化し、水または水不溶性物質および媒体いずれにも不溶性の無機微粉末の存在化、上記乳化液中でシエル形成用モノマー成分を界面重合またはインサイチュ重合させることにより得られる。

水または水不溶性物質と媒体との乳化は強攪拌または超音波等の作用によって行なってもよいが、通常は界面活性剤を用い、これに機械的乳化を併用することにより目的の粒子径のマイクロカプセルを得る。好適な界面活性剤は高級脂肪酸ソルビタンエステル類、高級脂肪酸グリセリンエステル類、高級脂肪酸ペンタエリスリトールエステル類、高級脂肪酸ポリグリセリンエステル類、高級脂肪酸シュガーエステル類、高級脂肪酸ポリアルキレングリコールエステル類、ポリオキシアルキレンソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシアリキレングリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオ

る。このようなモノマー類としては、 $\alpha, \beta$ -エチレン系不飽和結合を有するモノマー、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イタコン酸エステル、エタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル等；ビニルモノマー類、例えば酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニリデンクロリド、スチレン、ビニルトルエン等が例示される。これらのモノマー類は単独重合体としてもよいが通常は共重合させる。共重合に際して、一部水溶性のモノマー類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等またはその塩を併用してもよい。その量は形成される樹脂(シエル)が水または内包すべき水溶性物質に不溶性となる範囲である。

マイクロカプセル化される水または水溶性物質とシエル形成成分との重量比は、好ましくは前者100重量部に対し、後者5~100重量部、特に10~70重量部である。

本発明マイクロカプセルの大きさは、1~10

キシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類等が例示される。これらは混合して用いてもよく、あるいは更に別の界面活性剤、例えばアルキルアールスルホネート類、アルキルホスフェート類等のアニオン界面活性剤と配合して用いてもよい。好ましい界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステル類、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリラウレート等；モノグリセリド類、例えばグリセリンモノステアレート等；ポリグリセリド類、例えばポリグリセリンモノラウレート等；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、例えばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等；ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル類、例えばPEG(200)オレエート、PEG(400)ステアレート等のごときポリオール類の高級脂肪酸エステルを用いたとき

特に好結果が得られる。

これらの界面活性剤はマイクロカプセル化すべき水または水溶性物質の種類および媒体の種類、目的とするカプセルの大きさ、モノマーの種類等により、適当に選択する。

界面活性剤の使用量は、生成したマイクロカプセル（内包物質+モノマー）の0.5～5重量%である。

マイクロカプセル化に際して用いられる溶剤は水または水溶性物質を溶解せず、モノマーの重合により形成されたシエルを溶解しないものであればよい。好ましい溶剤の例は、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、石油エーテル、リグロインなど；ハロゲン化炭化水素、例えば四塩化炭素、塩化メチレン、パークレン、1,1,2-トリクロルエタン等；芳香族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、その他の石油溜分等；その他、シリコンオイル、流動パラフィン、エステル類、エーテル類、ケトン類等である。

炭化水素（*n*-ヘキサン、石油エーテル、ヘプタン、オクタン、リグロインなど）等を用いるのが好ましい。

溶媒の使用量は内包すべき水または水溶性物質100重量部に対し好ましくは100～500重量部、より好ましくは150～200重量部である。

モノマー類の重合はアゾビス系重合開始剤、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル等；過酸化物系重合開始剤、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド等が例示される。

重合開始剤の使用量は使用するモノマー類100重量部に対し0.1～5重量部、より好ましくは0.2～2重量部である。

重合温度は触媒の種類によっても異なるが通常40～90℃であり、特に2,2'-アゾビス(4

これらの溶剤は単独で用いてもよくあるいは混合して用いてもよい。例えば直鎖脂肪族炭化水素を多く含む溶剤は、安定なW/O型エマルジョンを作り難いが、これに少量の多分岐脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素系溶剤を配合することにより、エマルジョンを安定化し、あるいはエマルジョン粒子の大きさをコントロールすることを可能にする。また、芳香族炭化水素系溶剤やケトン、エステル、エーテル系溶剤は少量の乳化剤で安定なエマルジョンを形成し易いがシエルに対する溶解性を示す傾向がある。従って使用するモノマーの種類、水および水溶性物質の種類に対応して、媒体に用いる溶媒を選定することは、乳化剤の選定と共に重要である。一般に(メタ)アクリルエステルまたはニトリル系ポリマーをシエル形成成分とし、ポリオール類を内包するマイクロカプセルを得るには、乳化剤として前述のソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等；溶媒として脂肪族低級

メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)やジイソプロピルパーオキシジカーボネート等では40～50℃、前述のその他の触媒では70～90℃程度が適当である。

本発明では、上記モノマー類を重合させるに際し、前述のごとき無機微粉末を存在させる。これらの無機微粉末は、モノマー成分の重合によって形成されたマイクロカプセルの凝集固化防止に対し極めて有効であり、これによって従来、得ることの極めて困難または不可能であった水または水溶性物質のマイクロカプセルを得ることが可能となった。

無機微粉末の使用量は水または水溶性物質100重量部に対し、好ましくは0.5～10重量部、より好ましくは1～7重量部である。

本発明マイクロカプセルを得るには、種々の方法を採用し得る。例えば、予め、水または水溶性物質と媒体とを無機微粉末の存在下に乳化し、これにモノマーおよび重合開始剤を添加しながら攪拌下重合させる方法；予め、水または水溶性物質、



重合開始剤、媒体を無機微粉末の存在下一体に乳化分散し、これにモノマー類を添加しながら重合を行なう方法；水または水溶性物質、モノマー類、重合開始剤媒体を無機粉末の存在下一体に乳化分散しこの混合液を加熱、重合する方法等が例示される。

重合時の攪拌速度は好ましくは50～400 rpm、より好ましくは100～200 rpmである。

以下、実施例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例1 (水を内包するマイクロカプセル)

イソオクタン500gにオルベン(白石カルシウム社製、有機ベントナイト)5g、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート0.5gおよびソルビタントリオレエート1gを均一に溶解、分散させた。次に水120gをホモジナイザーを用い3000rpmで5分間攪拌した。粒子径1～10 $\mu$ mのW/Oエマルジョンが得られた。次にアクリロニトリル40gおよびメタクリル酸メチル40gにAIBN 0.4gを溶解した。1 $\ell$ の4つフロラスコに乳化液を仕込み、N<sub>2</sub>で置換し

続いて、4つフロラスコに移し、N<sub>2</sub>で置換した。還流しながら6時間反応した。

生成物を濾過乾燥したところ、白色のパウダーが得られた。

マイクロカプセルを指で潰すとジエチレングリコールが出た。マイクロカプセルをアセトンで抽出したところ、抽出量は50%であった。

#### 実施例3 (水可溶物カプセル(ソルビット))

ソルビット30gおよび水50gにポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート0.5gを溶解させた。リグロイン500ml中にソルビタンセスキオレエート1g、ベントン34(CIケミカル社製、有機ベントナイト)5g、メタクリル酸メチル20gおよびAIBN 0.5gを溶解分散させた。

両者を混合し、ホモジナイザー6000回転で2分間攪拌した。粒子径は10～70 $\mu$ mとなった。

反応温度を70～75℃に保ち、6時間反応させた。反応終了後、濾過乾燥させるとソルビット

た。次に温度を70℃に上げ、モノマーを約30分で滴下した。

更に、20時間70℃で反応し、冷却した。生成物を濾過し、乾燥させると、真球状に近い水を内包したマイクロカプセルが得られた。マイクロカプセルを120℃×2時間乾燥させた後、残分を測定したところマイクロカプセルの約40%が残存していた。

#### 実施例2 (ジエチレングリコールのマイクロカプセル)

ジエチレングリコール100g、アクリロニトリル70g、スチレンモノマー30gおよびアゾビスイソバレロニトリル0.5gを均一に混合した(モノマー・内包物溶液)。n-ヘキサン300g中にポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート1g、グリセロールモノステアレート0.5gおよび超微粒子状無水酸化アルミ5gを均一に混合溶解した中にモノマー・内包物溶液を投入し、5000回転で2分間攪拌した。粒子径は10～20 $\mu$ mとなった。

水溶液内包マイクロカプセルが得られた。

#### 発明の効果

本発明は従来実用化されたことのない水または水溶性物質のマイクロカプセルを得る方法を提供する。これによって水溶性の化粧料、香料、接着剤用原料等を内包するマイクロカプセルの供給が可能になる。

特許出願人 松本油脂製菓株式会社

代理人 弁理士 青山 篠 ほか1名